

3. Klasična termodinamika

Analizom eksperimentalnih činjenica ustanovljeno je da se cjelokupno ponašanje termodinamičkih sustava može, bez ulaženja u mikroskopsko objašnjenje procesa, objasniti polazeći od tri osnovna zakona, koje nazivamo zakonima (stavcima) termodinamike. Ti zakoni, koji čine temelj cjelokupne klasične termodinamike, vrijede za one termodinamičke sustave u kojima se ne zbivaju nikakve nuklearne reakcije, a brzine gibanja puno su manje od brzine svjetlosti. Temelje klasičnoj termodinamici postavili su Rudolf Clausius¹, lord Kelvin², Planck³ i Caratheodory⁴.

Termodinamika proučava promjene termodinamičkih varijabli (npr. temperature, tlaka i gustoće; vidi poglavlje 1.5.1.) plinova i čvrstih tijela, koja miruju. Kako nas ovdje zanima termodinamika atmosfere, detaljnije ćemo razmatrati plinove. Pri tom ćemo upotrijebiti uobičajeni pristup – pretpostaviti ćemo da se termodinamički sustav (plin) nalazi unutar cilindra te da se volumen plina mijenja s promjenom položaja klipa. Vrijednosti termodinamičkih varijabli mogu se tada promijeniti zbog ova dva razloga: 1) razmjene topline s okolišem (plin može primiti ili izgubiti toplinu); i 2) promjene volumena plina (kompresije ili ekspanzije).

Očito je da ovaj jednostavan koncept ne može u potpunosti opisati sve termodinamičke procese koji se događaju u atmosferi, u kojoj se česti zraka, zbog složenih i međusobno povezanih termodinamičkih i drugih dinamičkih uvjeta, gibaju. Ipak, korisno je najprije promatrati promjene stanja česti neovisno o njihovom gibanju, te zatim uz uvažavanje gibanja krenuti na rješavanje kompleksnijih problema atmosfere dinamičke. Nadalje, neke od atmosferskih procesa i pojava možemo sa zadovoljavajućom točnošću objasniti samo pomoću termodinamike.

3.1 Prvi stavak termodinamike

Energiju, koja pri zagrijavanju tijela biva prenesena na tijelo, zovemo toplinom. Način na koji je se ta energija može prenijeti na tijelo (zračenjem, udarcem ili drugačije), za sad nas ne zanima. Malu količinu topline, koju dobiva tijelo mase m , označiti ćemo s dQ , gdje oznaka d znači da dQ ne mora biti diferencijal neke funkcije, već d odgovara nekoj maloj količini promatrane veličine te stoga nije pravi, nego je **geometrijski** diferencijal. Dobivenu toplinu tijelo može utrošiti na dva načina: 1) na povećanje unutarnje energije, koje ćemo označiti sa

¹ Rudolf Julius Emanuel Clausius (rođen kao Rudolf Gottlieb, 1822–1888), njemački fizičar i matematičar, jedan od utemeljitelja termodinamike. Osim uvođenja pojma entropije, poznat je po Clausius-Clapeyronovoj jednadžbi (vidi poglavlje 5.1).

² Lord Kelvin (pravim imenom William Thomson, 1824–1907), britanski fizičar i inženjer. Bavio se matematičkom fizikom, tj. razvojem matematičkih metoda za primjene u fizici. Formulirao prvi i drugi stavak termodinamike. Zbog svojih postignuća 1892. dobio je plemićku titulu. Njemu u čast uvedena je jedinica apsolutne temperature (Kelvin, K).

³ Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858–1947), njemački teorijski fizičar. Utemeljitelj je kvantne teorije, zbog čega je 1918. godine nominiran za Nobelovu nagradu iz fizike. Samu nagradu dobio je 1919. godine.

⁴ Konstantinos Karatheodori (1873–1950), grčki matematičar. U radu *Untersuchungen ueber die Grundlagen der Thermodynamik*, iz 1909. godine (*Mathematische Annalen*, 67, 355–386) uveo aksiomatski pristup termodinamici.

dU , gdje je dU totalni diferencijal unutarnje energije; i 2) na obavljanje rada dW , koje ne mora biti diferencijal neke funkcije:

$$dQ = dU + dW. \quad (3.1.1)$$

Gornja jednažba prikazuje prvi stavak termodinamike, po kojem je toplina energija te stoga može obaviti rad ili promijeniti unutarnju energiju tijela. Pri tom vrijedi i obrat – radom se može proizvesti toplinu, kao što se to na primjer događa pri trenju.

Unutarnja energija termodinamičkog sustava U jest suma kinetičke energije kaotičnog gibanja molekula, potencijalne energije interakcije molekula i intramolekularne energije, a u slučaju idealnog plina (vidi poglavlje 1.5.5.) jednaka je kinetičkoj energiji plina te ovisi samo o temperaturi plina. Stoga je za idealni plin

$$dU = m c_V(T) dT, \quad (3.1.2)$$

gdje je m masa plina, a $c_V(T)$ je specifični toplinski kapacitet idealnog plina pri konstantnom volumenu. Premda $c_V(T)$ općenito ovisi o temperaturi T , promjenjivost $c_V(T)$ je za raspon atmosferskih temperatura zanemarivo mala. Stoga u meteorologiji pretpostavljamo $c_V = \text{konst.} = c_V$. (Slično vrijedi i za specifični toplinski kapacitet zraka pri konstantnom tlaku, gdje također zanemarujemo ovisnost $c_p = c_p(T)$, odnosno pretpostavljamo $c_p(T) = \text{konst.} = c_p$.)

Kako unutarnja energija ovisi samo o stanju termodinamičkog sustava, odnosno U je termodinamička varijabla. Svaki puta kada se termodinamički sustav vrati u početno stanje, sve termodinamičke varijable, moraju poprimiti početne vrijednosti. Stoga je dU totalni diferencijal te mora vrijediti:

$$\oint dU = 0.$$

(3.1.3)

Nadalje, integriramo li totalni diferencijal neke funkcije od početnog (1) do krajnjeg stanja (2), rezultat neće ovisiti o putu integracije, već samo o vrijednostima te funkcije stanja u početnoj $U(1)$ i krajnjoj točki $U(2)$. Odatle je:

$$\int_1^2 dU = U(2) - U(1). \quad (3.1.4)$$

3.2 Entropija i drugi stavak termodinamike

3.2.1. Reverzibilni procesi – drugi stavak termodinamike

Pojam entropije (S) prvi je uveo Clausius 1865. godine nazvavši je prema grčkoj riječi za transformaciju. Clausius je tu teorijsku veličinu definirao kao omjer male količine dodane topline i temperature na kojoj se dodaje toplina. Za idealne, reverzibilne procese, u kojima

termodinamički sustav prolazi kroz niz ravnotežnih stanja, promjenu entropije možemo prikazati drugom stavkom termodinamike:

$$dS = dQ_R / T, \quad (3.2.1)$$

gdje je dQ_R mala količina topline dodana termodinamičkom sustavu u reverzibilnom procesu (J), T je temperatura pri kojoj sustav dobiva toplinu (K), a dS je ukupna promjena entropije (J K⁻¹) do koje općenito može doći zbog niza procesa. Promjena entropije ovisi samo o razlici između početnog i krajnjeg stanja, a ne o putanji. Prema tome dS je pravi, totalni diferencijal entropije.

3.2.2. Ireverzibilni procesi – generalizirani drugi stavak termodinamike

Klasične jednačbe poput jednačbi gibanja, koje su temelj studija cirkulacije atmosfere i oceana te prognoze vremena i klime, simetrične su u vremenu. To znači da se budućnost i prošlost nalaze na istom putu – do istog dinamičkog stanja doći ćemo ako integriramo jednačbe unaprijed u vremenu ili ako promijenimo orijentaciju vremena u suprotnom smjeru te zatim integriramo jednačbe unatrag:

$$\int_0^t (...)dt = \int_t^0 (...)(-dt)$$

Međutim, naše iskustvo o svakodnevnim događajima (poput razvoja atmosferskih ciklona i anticiklona ili nastanka oblaka i oborine itd.) nije konzistentno s reverzibilnom prirodom dinamičkog opisa atmosfere. Naprotiv, u fizikalnom razumijevanju, kako atmosferskih, tako i drugih prirodnih događaja, dominiraju ireverzibilni procesi, koji se odvijaju unaprijed u vremenu od definirane prošlosti prema nepoznatoj budućnosti. Ti procesi su spontani te prevode sustav iz neravnotežnog prema ravnotežnom stanju. (Prirodnim procesima se sustav ne može vratiti iz ravnotežnog u neravnotežno stanje – stoga prirodni procesi i jesu ireverzibilni).

Priroda ireverzibilnih procesa i način na koji se oni odvijaju unaprijed u vremenu usko je povezana s konceptom entropije. To ćemo ilustrirati slijedećim primjerom – zamislimo čašu vode na rubu stola. Neka čaša padne na pod i razbije se. Voda će se razliti po podu, a krhotine stakla razletjeti. Pri tom i staklo i voda slijede fizikalne jednačbe gibanja. Promijenimo li orijentaciju vremena, prema zakonima klasične fizike trebao bi se odvijati obrnuti slijed događaja (poput filma gledanog unatrag): voda ulazi u čašu, čaša se sljepljuje i zatim skače na stol. Zašto je taj obrnuti slijed ipak nemoguć, odnosno zašto je proces razbijanja čaše s vodom ireverzibilan? Razlog leži u tome što se energija čaše pri padu transformirala u toplinu, a atomi stakla i vode nakon pada su se počeli gibati 'slučajnije', s više nereda u odnosu na gibanje prije no što je čaša udarila o pod.

Nered u sustavu mjerimo entropijom – razbijena čaša i prolivena voda jesu sustav većeg nereda i veće entropije. Postoji mnoštvo načina gibanja čestica stakla i vode u stanju nereda, dok je broj načina gibanja u napunjenoj čaši vode na stolu (u uređenom stanju) puno manji. Stoga se uređeno stanje sustava, koje ima manju entropiju, može dogoditi na puno manje načina od neuređenog stanja čija je entropija veća. U skladu s tim, u prirodi je općenito

događanje uređenih stanja manje vjerojatno od događanja stanja većeg nereda, odnosno veće entropije.

Kako redosljedom prirodnih ireverzibilnih procesa upravlja porast entropije, što drugim riječima znači da postoji asimetrija vremena, entropiju nazivamo i 'vremenska strijelica'. Kako vrijeme teče unaprijed, entropija raste, od u prošlosti niskih vrijednosti, prema sve većim vrijednostima. Uz vremenske i klimatske ireverzibilne procese i drugi procesi povezani sa životom na našem planetu povećavaju entropiju cijelog sustava Zemlja-atmosfera u odnosu na početno (eng. *background*) stanje male entropije. To početno stanje povezano je s radijacijom dobivenom od Sunca.

Da bi vrijedio i za spontane, ireverzibilne procese, drugi stavak termodinamike (3.2.1) moramo poopćiti. Pogledajmo kako se mijenja entropija termodinamičkog sustava za reverzibilne procese. Entropija, koja je varijabla stanja sustava, može se promijeniti iz dva razloga: 1) zbog dolaska sustava u dodir s okolišem ($d_e S$); i 2) zbog promjena unutar samog sustava ($d_i S$). Odatle je ukupna promjena entropije

$$dS = d_e S + d_i S \quad (3.2.2)$$

Ako je sustav od okoliša dobio malu količinu topline $\bar{d}Q$, tada je $d_e S = \bar{d}Q / T$. Unutar samog sustava mogu se događati reverzibilni (ravnotežni procesi) i ireverzibilni (spontani) procesi. Zbog njih dolazi do promjene entropije $d_i S = d_i S_R + d_i S_I$, gdje indeksi R i I označavaju reverzibilni i ireverzibilni proces. Pri reverzibilnom procesu entropija sustava neće se promijeniti ($d_i S_R = 0$), budući da se sustav po završetku procesa ponovo nalazi u početnom stanju. Međutim, pri ireverzibilnom procesu entropija mora porasti ($d_i S_I > 0$). Odatle je $d_i S \geq 0$, pa jednadžba (3.2.2) prelazi u generalizirani drugi stavak termodinamike:

$$dS \geq \bar{d}Q / T. \quad (3.2.3)$$

Nejednakost (3.2.3) možemo preurediti množenjem s apsolutnom temperaturom T te uvrštavanjem prvog stavka termodinamike (3.1.1). Tako dolazimo do još jednog oblika generaliziranog drugog stavka termodinamike:

$$T dS \geq dU + \bar{d}W. \quad (3.2.4)$$

Za reverzibilne, ravnotežne procese generalizirani drugi stavak termodinamike svodi se na jednadžbu (3.2.1), odnosno jednadžbu $T dS = dU + \bar{d}W$, dok u slučaju ireverzibilnih, spontanijih procesa vrijedi $dS > \bar{d}Q / T$ ili $T dS > dU + \bar{d}W$.

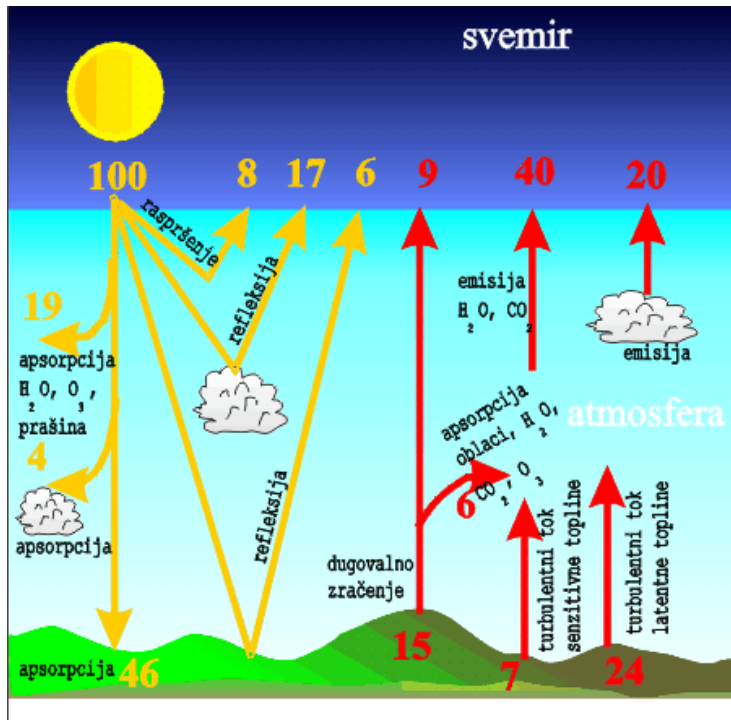
Entropijom se bavio i austrijski fizičar Boltzmann⁵. On je za zatvoreni termodinamički sustav izveo H -teorem: $dH / dt \leq 0$, gdje je t vrijeme, a H je veličina koja je proporcionalna entropiji termodinamičkog sustava S ($S = -k H$, gdje je k konstanta proporcionalnosti). Time je pokazao da entropija zatvorenog termodinamičkog sustava ne može opadati. Boltzmannov H -teorem ekvivalentan je tvrdnji da u stanju termodinamičke ravnoteže entropija zatvorenog sustava postiže maksimalnu vrijednost.

⁵ Ludwig Eduard Boltzmann (1844 – 1906), poznat po doprinosu statističkoj mehanici.

Valja naglasiti da u proučavanju atmosfere poseban problem predstavlja određivanje entropije koja nastaje pri ireverzibilnim vremenskim i klimatskim procesima. Jedna od teškoća jest procjena količine topline koja je povezana s ireverzibilnim atmosferskim procesima. Međutim, još veći problem je specificiranje temperature pri kojoj se ta toplina dodaje sustavu.

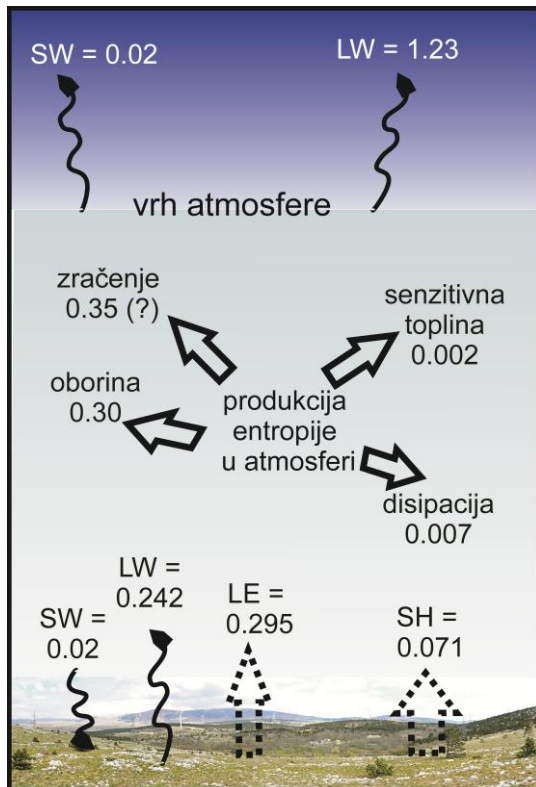
Zemlja zajedno sa svojim plinovitim omotačem jest termodinamički sustav, koji je nevidljivom granicom odijeljen od svemira. Ta granica je nepropusna za masu, ali se kroz nju mogu razmjenjivati energija i entropija⁶. Ukupnu (neto) promjenu entropije sustava Zemlje i atmosfere prikazuje jednačba (3.2.2), gdje se ireverzibilnim procesima unutar sustava stvara entropija tako da entropija uvijek raste: $d_i S \geq 0$ ($d_i S = 0$ za reverzibilne, a $d_i S > 0$ za ireverzibilne procese). Ireverzibilni termodinamički procesi u sustavu Zemlja-atmosfera povezani su sa svim procesima vezanim za život na našem planetu, a ne samo sa vremenskom i klimatskom komponentom sustava. Male vrijednosti entropije u prošlosti uzrokovane su zračenjem primljenim od Sunca. Akumuliranje entropije, koja potječe od svih procesa u sustavu, u konačnici rezultira razmjenom entropije sa svemirom zbog toplinskog (dugovalnog, infracrvenog) zračenja sustava. Ta razmjena može se opisati gustoćom toka entropije kroz granicu sustava, koja je jednaka ukupnom toku entropije po jedinici vremena i površine. Pojam gustoće toka entropije kroz granicu sustava Zemlja-atmosfera konceptualno je analogan pojmu gustoće toka energije kroz istu granicu. Međutim gustoća toka entropije nije mjerljiva, dok je gustoća toka energije zračenja mjerljiva instrumentima sa satelita. Nadalje, razmjena entropije na vrhu atmosfere odudara od našeg konvencionalnog pogleda, koji se temelji na energetici te razmjene. Naime, promatramo li sustav u cjelini tijekom godišnjeg ciklusa (slika 3.1), tokovi energije su u ravnoteži, dok tokovi entropije nisu. Drugim riječima, sustav Zemlja-atmosfera stvara više entropije nego što je dobiva od Sunca.

⁶ Svojstva granice između termodinamičkog sustava i okoliša općenito su proizvoljna, a odabiremo ih ovisno o problemu koji želimo razmatrati. Tako, na primjer, granica može biti **čvrsta** (fiksna), poput granice između tla i atmosfere. Takva granica je nepropusna za materiju, ali je propusna za energiju i entropiju. **Materijalna** granica je granica između dva fluida, kroz koju ne mogu prolaziti čestice, a čestice koje se na njoj nalaze, na njoj i ostaju. Primjer takve granice je granica između atmosfere i mora, pod uvjetom da nema ni isparavanja morske vode niti kondenzacije vodene pare na morsku površinu. Materijalna granica može mijenjati oblik (valovi na morskoj vodi) te propuštati energiju. Nadalje, granica može biti **savršeni izolator** (nema razmjene energije kroz granicu) ili može posjedovati neka druga svojstva.



Slika 3.1. Bilanca zračenja za sustav Zemlja-atmosfera. Slika prikazuje prosječno stanje tijekom višegodišnjeg razdoblja. (U različitim izvorima mogu naći nešto drugačije vrijednosti pojedinačnih komponenti bilance, ovisno o tome na koje razdoblje se odnose.) Uočavamo da je neto dobitak/gubitak energije na vrhu atmosfere ($100-8-17-6-9-40-20$) jednak nuli. Isto vrijedi i u samoj atmosferi ($19+4+6+7+24-40-20=0$), te na Zemljinoj površini ($46-15-7-24=0$). To znači da je sustav Zemlja-atmosfera, ako ga promatramo tijekom duljeg razdoblja, u energijskoj ravnoteži. U ravnoteži su također i njegovi pojedini dijelovi (Zemljina površina, atmosfera i vrh atmosfere). Kada ne bi bilo tako, sustav bi se s vremenom ili ohlađivao ili zagrijavao. Promatramo li sustav tijekom kraćeg razdoblja (npr. nekoliko dana ili mjeseci), pojedini dijelovi sustava, kao i sustav u cjelini, mogu dobivati ili gubiti energiju.

Slika 3.2 prikazuje jednu od procjena bilance gustoće toka entropije za sustav Zemlja-atmosfera. Na vrhu atmosfere neto gustoća toka entropije producirane Sunčevim (kratkovalnim) zračenjem, usmjerena prema svemiru te iznosi $SW = 0.02 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$. Entropija koja potječe od Sunčevog zračenja, raste zbog raspršenja Sunčevog zračenja u atmosferi. (Do raspršenja u atmosferi dolazi na atmosferskim molekulama i atomima te na oblacima i lebdećim česticama.) Gustoća toka entropije na vrhu atmosfere, koja potječe od toplinskog (dugovalnog) zračenja, jest $LW = 1.23 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ te je također usmjerena prema svemiru. (Kako atmosfera zrači slično crnom tijelu, sličnu gustoću toka entropije produciralo bi i zračenje crnog tijela iste temperature.) Na dnu atmosfere gustoća toka entropije zbog dugovalnog zračenja iznosi $0.242 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$, a izračunata je kao razlika tokova entropije zbog toplinskih emisija Zemljine površine i atmosfere, gdje je temperatura Zemljine površine 288 K, atmosfere 274.5 K te gdje i Zemljina površina i atmosfera zrače poput crnih tijela.



Slika 3.2. Bilanca entropije (godišnji prosjek) za sustav Zemlja-atmosfera (prema Stephens i O'Brien, 1993). Procijenjene gustoće tokova entropije zbog pojedinih procesa prikazane su u $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$. Produkcija entropije zračenjem izračunata je kao rezidual (ukupna produkcija entropije u atmosferi umanjena za produkciju entropije zbog oborine, disipacije energije i senzitivne topline) te je stoga upitna. SW je gustoća toka entropije producirana Sunčevim (kratkovalnim) zračenjem, a LW je gustoća toka entropije producirana dugovalnim (toplinskim) zračenjem. Gustoća toka entropije na Zemljinoj površini zbog senzitivne topline je označena sa SH, a LH je gustoća toka entropije na Zemljinoj površini zbog latentne topline.

3.3 Treći stavak termodinamike

Treći stavak termodinamike formulirao je Nernst⁷ 1905. godine na temelju kvantne fizike:

$$\lim_{T \rightarrow 0} C(T) = 0, \quad (3.3.1)$$

gdje je $C(T)$ toplinski kapacitet koji je definiran izrazom $C(T) = dQ / T$. Prema trećem stavku toplinski kapacitet mora iščezavati na apsolutnoj nuli. Kako su atmosferske temperature daleko više od apsolutne nule, ovaj zakon nam pri proučavanju atmosfere neće biti od koristi.

⁷ Walther Hermann Nernst (1864 –1941) njemački znanstvenik. Zbog doprinosa termokemiji, odnosno formuliranja trećeg stavka termodinamike, nagrađen je Nobelovom nagradom iz kemije (1920.).

3.4 Entalpija

Polazeći od do sada promatranih varijabli stanja možemo definirati nove nove termodinamičke varijable. Jedna od takvih varijabli je entalpija H (J). Definirana kao zbroj unutarnje energije (U) i umnoška tlaka (p) i volumena (V):

$$H = U + pV. \quad (3.4.1)$$

Entalpija se često koristi pri proučavanju termodinamike plinova.

Prikažemo li entalpiju po jedinici mase termodinamičkog sustava, dobivamo specifičnu entalpiju

$$h = u + p\alpha \quad (3.4.2)$$

gdje je specifična entalpija $h = H / m$, α je specifični volumen, a m je masa termodinamičkog sustava.

3.5 Helmholtzova i Gibbsova slobodna energija

Pod pojmom **slobodna energija** podrazumijevamo ukupnu količinu energije koja se troši ili oslobađa tijekom termodinamičkog procesa (npr. pri kemijskoj reakciji ili pri promjeni faze). Slobodna energija čini onaj dio ukupne energije termodinamičkog sustava koji stoji na raspolaganju za obavljanje 'korisnog' rada, odnosno nije pohranjen u 'beskorisnom' slučajnom termalnom gibanju čestica. Dio koji se odnosi na slučajno termalno gibanje čestica, ne može se pretvoriti u rad, te se stoga naziva **vezana energija**. Kada je termodinamički sustav podvrgnut promjeni faze ili ako se u njemu događa kemijska reakcija, promjena se događa tako da se slobodna energija nastoji smanjiti, a entropija sustava nastoji porasti.

Gibbsova slobodna energija G (J) također je funkcija stanja termodinamičkog sustava, a definirana je ovako:

$$G = H - TS, \quad (3.5.1)$$

Gdje je H entalpija (J), T je temperatura (K), a S je entropija sustava (J K^{-1}). Spontani, ireverzibilni procesi pri konstantnoj temperaturi i tlaku događaju se samo ako pri tom Gibbsova slobodna energija opada, $dG < 0$, dok je u reverzibilnim, ravnotežnim procesima uz iste uvjete $dG = 0$. Uvrštavanjem entalpije (3.4.1) u jednadžbu (3.5.1) dobivamo još jedan izraz za Gibbsovu slobodnu energiju:

$$G = U - TS + pV. \quad (3.5.2)$$

Odatle vidimo da je Gibbsova slobodna energija jednaka unutarnjoj energiji termodinamičkog sustava (U) umanjenoj za energiju koju sustav dobiva od okoliša zagrijavanjem (TS) i uvećanoj za rad (pV) koji obavlja sustav, te konačno pri konstantnom tlaku p poprima

volumen V . Unutarnju energiju U možemo shvatiti kao energiju koju posjeduje termodinamički sustav bez obzira na promjena temperature ili volumena. Međutim, ako termodinamički sustav postoji u okolišu, čija je temperatura T , može od okoliša dobiti neku količinu energije spontanom prijenosom topline. Ta količina energije, koja se spontano prenese sa okoliša na sustav, je $T S$, gdje je S entropija sustava nakon prijenosa energije. U literaturi se Gibbsova slobodna energija naziva još i Gibbsov termodinamički potencijal pri konstantnom tlaku.

Polazeći od već poznatih varijabli stanja, a to su unutarnja energija, temperatura i entropija, možemo definirati još jednu termodinamičku varijablu, a to je Helmholtzova slobodna energija F (J):

$$F = U - T S. \quad (3.5.3)$$

Helmholtzova slobodna energija i ona je jednaka razlici između unutarnje energije (U) i energije koju termodinamički sustav može zagrijavanjem dobiti od okoliša ($T S$). Pri ravnotežnim, reverzibilnim procesima uz konstantan volumen i temperaturu mora biti $dF = 0$, dok se pri spontanom, ireverzibilnim procesima, uz konstantne V i T , Helmholtzova slobodna energija smanjuje, $dF < 0$. U literaturi se Helmholtzova slobodna energija naziva još i Helmholtzov termodinamički potencijal pri konstantnom volumenu.

3.6 Termodinamički procesi

Tijekom termodinamičkih procesa varijable stanja termodinamičkog sustava se mijenjaju. Idealizirani slučaj termodinamičkog procesa je **kvazistatični** ili **kvaziravnotežni** proces. Termodinamički sustav se tijekom takvog, idealiziranog procesa nalazi u stanju koje infinitezimalno malo odstupa od stanja termodinamičke ravnoteže. U daljnjem tekstu ćemo takve procese kraće nazivati ravnotežnim procesima pretpostavljajući da se termodinamički sustav nalazi u stanju termodinamičke ravnoteže. Drugim riječima, zanemariti ćemo stvarno, ali neznatno odstupanje sustava od stanja termodinamičke ravnoteže (to smo već činili i u poglavljima 3.2. i 3.5). (Strogo gledajući, termodinamički sustav je u pravoj termodinamičkoj ravnoteži ako je u stacionarnom⁸ stanju, u hidrostatičkoj ravnoteži i na jednolikoj temperaturi. Realni termodinamički sustavi nikada nisu u pravoj termodinamičkoj ravnoteži, već su u stanju koje je bolje ili lošije aproksimirano idealiziranom termodinamičkom ravnotežom.) **Reverzibilni** proces je takav ravnotežni proces na kraju kojega se i sustav i okoliš mogu dovesti u početno stanje bez ikakvih promjena. To znači da je ukupna promjena entropije (dS), koja je jednaka promjeni entropije termodinamičkog sustava ($d_i S$) i promjeni entropije okoliša ($d_e S$), jednaka nuli, $dS = 0$. Reverzibilni proces sastoji se od niza infinitezimalnih koraka, od kojih je svaki reverzibilan – odnosno u svakom trenutku termodinamički sustav se nalazi u stanju ravnoteže. Da bi sustav mogao prolaziti kroz niz ravnotežnih stanja, tj. da bi proces bio reverzibilan, proces se mora događati polako (sustav treba imati dovoljno vremena kako bi postigao ravnotežno stanje). Stoga je reverzibilni proces ujedino i kvazistatičan.

Za razliku od reverzibilnog, **ireverzibilni** proces se ne može prikazati nizom infinitezimalnih reverzibilnih koraka, odnosno termodinamički sustav se nakon takvog

⁸ Stacionarno stanje je ono u kojem se varijable ne mijenjaju u vremenu.

procesa ne može vratiti u početno stanje. Svi prirodni, spontani procesi su ireverzibilni (npr. brza ekspanzija plina, ili padanje oborine).

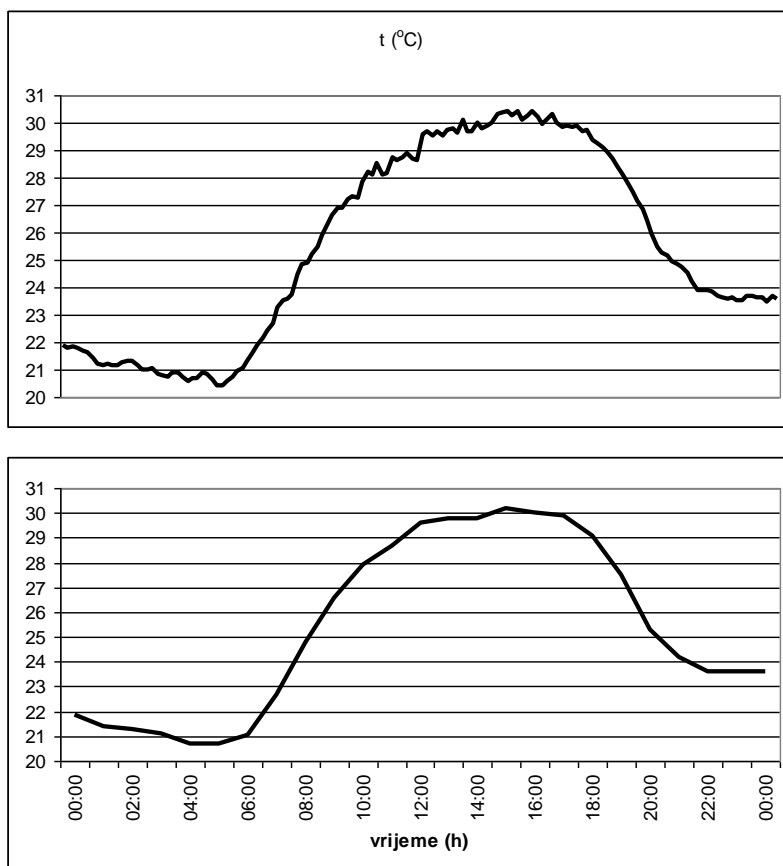
Realni procesi više ili manje odstupaju od ravnotežnih, teorijskih (idealiziranih) procesa, koje ćemo za sada promotriti. Ponekad su ta odstupanja od idealiziranih procesa dovoljno mala da realni proces možemo aproksimirati nekim od idealiziranih procesa. Postoje sljedeći ravnotežni termodinamički procesi: 1) izotermni; 2) izosterni; 3) izobarni; i 4) adijabatski.

3.6.1. Izotermni procesi

Izotermni proces je onaj koji se događa pri konstantnoj temperaturi. Uvrstimo li uvjet $T = \text{konst.}$ u jednadžbu stanja (1.5.8), dobivamo jednadžbu stanja za izotermni proces:

$$p\alpha = \text{konst.} \quad (3.6.1)$$

U atmosferi su procesi bliski izotermnom procesu rijetki i kratkotrajni. Mogući su, na primjer, ljeti oko temperaturnog maksimuma, poput dana prikazanog na slici 3.3.



Slika 3.3. Dnevni hod prizemne temperature na automatskoj postaji Geofizičkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu na Horvatovcu na dan 20. srpnja 2003. Na gornjoj slici prikazani su desetminutni, a na donjoj satni srednjaci temperature. Varijacije temperature u ovom slučaju najmanje su u razdoblju od 13:00 do 14:00 i od 22:00

do 24:00 sati, ali se na desetminutnim srednjacima ipak uočavaju (varijacije su još izraženije na minutnim srednjacima, koji ovdje nisu prikazani). Promatramo li neki proces kraćeg trajanja, tijekom navedenih intervala možemo ga smatrati približno izotermnim.

3.6.2. Izosterni procesi

Izosterni proces je onaj koji se događa pri konstantnom specifičnom volumenu α . Tada za neku materijalnu čest (čest koja se uvijek sastoji od istih atoma i/ili molekula, pa mora biti $m = \text{konst.}$) i volumen V mora biti konstantan. Dakle, izosterni proces za materijalnu čest je ujedino i izohorni. Nadalje, ako je materijalna čest podvrgnuta izosternom (izohornom) procesu, gustoća ρ joj također treba biti konstantna. Drugim riječima izosterni proces ujedino je i izopiknični. Uvrštavanjem uvjeta $\alpha = \text{konst.}$ u jednadžbu stanja uz pretpostavku materijalne česti, dobivamo jednadžbu stanja za izosterni (izohorni, izopiknični) proces:

$$p T^1 = \text{konst.} \quad (3.6.2)$$

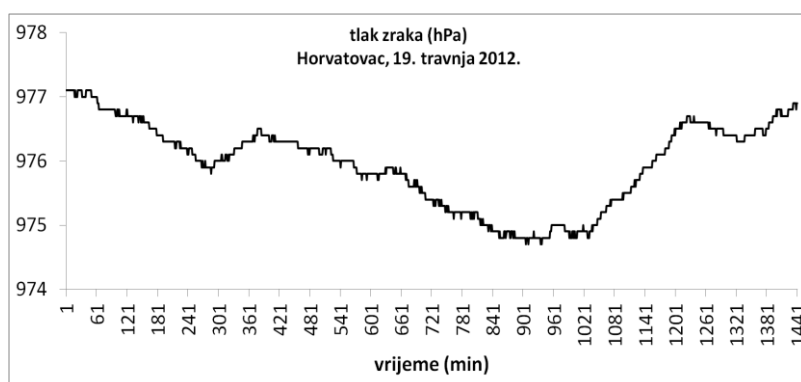
Takvi procesi u prirodi su vrlo rijetki.

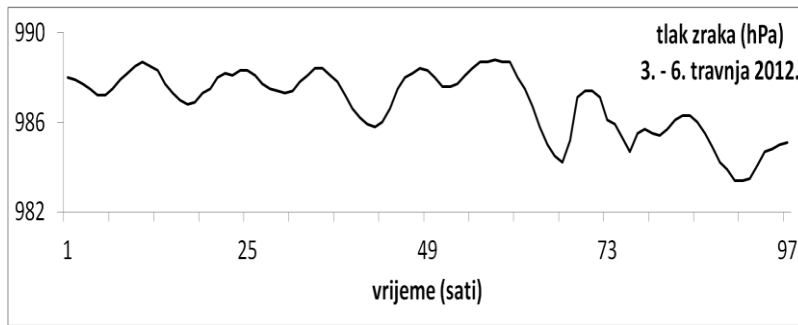
3.6.3. Izobarni procesi

Izobarni proces je onaj koji se događa pri konstantnom tlaku. Tada za neku materijalnu čest ($m = \text{konst.}$) pri $p = \text{konst.}$, iz jednadžbe stanja idealnog plina (1.5.8) dobivamo jednadžbu stanja za izobarni proces:

$$\alpha T^1 = \text{konst.} \quad (3.6.3)$$

Kako se tlak zraka općenito polagano mijenja u vremenu (promjena prizemnog tlaka u prosjeku je reda veličine $\sim 1 \text{ hPa} / 3\text{h}$, vidi sliku 3.4), procesi u prirodi češće se mogu aproksimirati izobarnim procesima, naročito ako se promatraju procesi kraćeg trajanja.





Slika 3.4. Prizemni tlak zraka (7.5 m nad tlom) izmjeren na automatskoj postaji Geofizičkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu na Horvatovcu. Gore: minutni srednjaci tijekom 19. travnja 2012. Dolje: satni srednjaci tijekom 3. - 6. travnja 2012.

3.6.4. Adijabatski procesi, potencijalna temperatura

Adijabatski proces je proces u kojemu termodinamički sustav ne razmijenjuje energiju (toplino) s okolišem. To znači da za takav proces prvi stavak termodinamike (3.1.1.) možemo pisati kao $dU + \delta W = 0$, ili, ako podijelimo tu jednadžbu s masom termodinamičkog sustava m : $du + \delta w = 0$. Uvrstimo li izraz (3.1.2) za specifičnu unutarnju energiju idealnog plina $du = c_V(T) dT$ uz pretpostavku $c_V(T) = \text{konst.} = c_V$ te prikažemo specifični rad (rad po jedinici mase) kao $\delta w = p d\alpha$, dobivamo za adijabatski proces

$$c_V dT + p d\alpha = 0. \quad (3.6.4)$$

Primijenimo sada jednadžbu stanja idealnog plina (1.5.8) $p \alpha = R T$, koju ćemo najprije diferencirati: $p d\alpha + \alpha dp = R dT$. Odatle je $p d\alpha = -\alpha dp + R dT$. Uvrstimo $p d\alpha$ u jednadžbu (3.6.4):

$$c_V dT + R dT - \alpha dp = 0. \quad (3.6.5)$$

Podijelimo jednadžbu (3.6.5) s temperaturom T i uvrstimo $\alpha / T = R / p$. Dobivamo

$$(c_V + R) dT / T = R dp / p, \quad (3.6.6)$$

gdje primjenom Mayerove relacije $c_p = c_V + R$ slijedi

$$c_p dT / T = R dp / p. \quad (3.6.7)$$

Integracijom ove jednadžbe od početne temperature $T_0 = \theta$ i početnog tlaka p_0 do krajnje temperature T i tlaka p dobivamo nakon antilogaritmiranja i preuređivanja Poissonovu jednadžbu:

$$\theta = T (p_0 / p)^{R / c_p}, \quad (3.6.8)$$

gdje je θ potencijalna temperatura, koja je u adijabatskom procesu sačuvana $\theta = \text{konst.}$ Iz jednadžbe (3.6.8) i uvjeta $\theta = \text{konst.}$ dobivamo jednadžbu adijabatskog procesa:

$$T p^{-R / c_p} = \text{konst.} \quad (3.6.9)$$

Tu jednadžbu možemo pisati i drugačije. Uvrstimo u jednadžbu (3.6.9) $R = c_p - c_v$ te uvedemo veličinu $\kappa = c_p / c_v$. (Za idealne plinove omjer specifičnih toplinskih kapaciteta κ povezan je s brojem stupnjeva slobode molekula. Za jednoatomni idealni plin $\kappa = 5 / 3 \approx 1.67$, dok je za dvoatomni $\kappa = 7 / 5 = 1.4$. Kako se atmosfera ponaša poput idealnog plina, a najvećim dijelom sastoji se od dvoatomnih plinova (vidi tablicu 1.1), za zrak pretpostavljamo $\kappa = 1.4$.) Dobivamo $T p^{-1 + 1 / \kappa} = \text{konst.}$ Nakon potenciranja s κ dobivamo još jednu jednadžbu adijabatskog procesa:

$$T^\kappa p^{1 - \kappa} = \text{konst.} \quad (3.6.10)$$

Dalje uvrštavanjem plinske jednadžbe $T = p \alpha / R$ u (3.6.10) slijedi još jedan oblik jednadžbe adijabatskog procesa

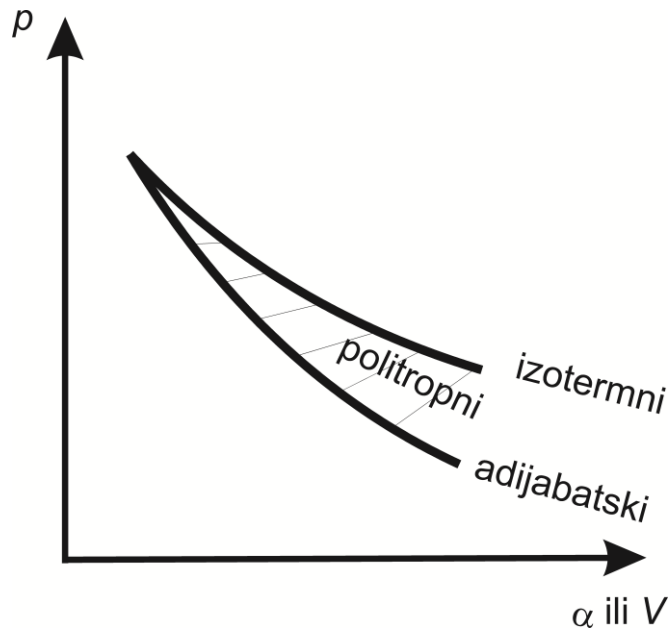
$$p \alpha^\kappa = \text{konst.} \quad (3.6.11)$$

Vođenje topline u atmosferi je vrlo polagani proces (svima je dobro poznato da je zrak dobar toplinski izolator). U skladu s tim, kod većine atmosferskih procesa, naročito onih kratkotrajnijih, razmjena topline između česti i okoliša zanemarivo je mala. Stoga za veliki dio atmosferskih procesa možemo pretpostaviti da su adijabatski.

3.6.5. Politropni procesi, općeniti specifični toplinski kapacitet

Termodinamičke procese možemo grafički prikazivati u (V, p) dijagramu. Taj dijagram je prvi u upotrebu uveo Clapeyron⁹. Ako promatramo termodinamički sustav koji se uvijek sastoji od istih atoma i/ili molekula ($m = \text{konst.}$), što u meteorologiji i jest najčešći slučaj, onda je prikaz nekog termodinamičkog procesa u (V, p) dijagramu identičan prikazu u (α, p) dijagramu, budući je $\alpha = V / m$. Slika 3.5 prikazuje dva teorijska (ravnotežna, idealizirana, odnosno ekstremna) procesa: izotermni $T = \text{konst.}$ (tj. $p \alpha = \text{konst.}$) i adijabatski $\theta = \text{konst.}$ (tj. $p \alpha^\kappa = \text{konst.}$). Realni procesi, koji se događaju u prirodi, nisu ravnotežni, već uvijek bar donekle odstupaju od teorijskih, idealiziranih procesa.

⁹ Benoît Paul Émile Clapeyron (1799–1864), francuski inženjer i fizičar, jedan od utemeljitelja termodinamike. Prvi je u (V, p) dijagramu Carnotov kružni proces prikazao zatvorenim krivuljom. Prema njemu se (V, p) dijagram naziva još i Clapeyronov graf. Proučavao je i fazne prijelaze te je poznat po Clausius-Clapeyronovoj jednadžbi (vidi poglavlje 5.1).



Slika 3.5. Termodinamički procesi u (α, p) ili (V, p) dijagramu. Krivulja izoternog procesa definirana je jednačbom $T = \text{konst.}$, odnosno $p \alpha = \text{konst.}$, a adijabatskog jednačbom $\theta = \text{konst.}$, odnosno $p \alpha^\kappa = \text{konst.}$ Politropni procesi nalaze se unutar osjenčanog područja, koje je ograničeno teorijskim procesima: izoternim i adijabatskim.

Definiramo politropni proces

$$dq = c dT, \quad (3.6.12)$$

gdje je c općeniti specifični toplinski kapacitet (ili općenita specifična toplina), odnosno toplina koju je potrebno dodati termodinamičkom sustavu jedinične mase kako bi mu se temperatura povisila za 1 K, pri čemu se i tlak i volumen mogu mijenjati. Odatle slijedi definicija općenite specifične topline koju uvodi Emden¹⁰

$$c = dq / dT, \quad (3.6.13)$$

gdje c može poprimiti bilo koju vrijednost unutar intervala $[0, \infty)$.

Kako toplinu dq možemo termodinamičkom sustavu dodati na bezbroj načina, pogodno je definirati specifični toplinski kapacitet uz uvjet $a = \text{konst.}$

$$c_a = (dq / dT)_a, \quad (3.6.14)$$

gdje a može biti bilo koja od varijabli stanja. Uvrštavanjem $a = p$ dobivamo već od ranije poznati specifični toplinski kapacitet pri konstantnom tlaku

$$c_p = (dq / dT)_p. \quad (3.6.15)$$

¹⁰ Robert Emden (1872 – 1940), švicarski astrofizičar i meteorolog. U knjizi *Gaskugeln: Anwendungen der mechanischen Wärmetheorie auf kosmologische und meteorologische Probleme* (1907) uvodi pojam općenite specifične topline.

Slično, uvrštavanjem $a = V$, dobivamo specifični toplinski kapacitet pri konstantnom volumenu

$$c_V = (\bar{d}q / dT)_V. \quad (3.6.16)$$

Kao što smo već ranije spomenuli (vidi poglavlje 3.1), c_p i c_V su općenito funkcije temperature. Međutim za raspon atmosferskih temperature njihova varijabilnost je zanemarivo mala. Stoga u meteorološkim proračunima najčešće pretpostavljamo $c_p = \text{konst.}$ i $c_V = \text{konst.} = c_V$.

Kontrolirani uvjeti poput konstantnog tlaka ili volumena u prirodi su rijetko ispunjeni (atmosferski procesi nikada nisu izohorni, a izobarnima se u nekim slučajevima tek približavaju). Zato specifični toplinski kapacitet zraka nikada nije jednak c_V , a vrijednosti c_p tek teži u slučaju nekih procesa. Suprotno tome, jednačba (3.6.13) opisuje specifični toplinski kapacitet realnih procesa, kakvi se događaju u prirodi. Svaka od vrijednosti c određuje jedno od politropnih stanja realnog termodinamičkog sustava. Na slici 3.5 politropni procesi nalaze se unutar osjenčanog područja ograničenog izotermnim ($T = \text{konst.}$, tj. $p \alpha = \text{konst.}$, odnosno $c \rightarrow \infty$) i adijabatskim ($\theta = \text{konst.}$, odnosno $p \alpha^\kappa = \text{konst.}$, tj. $c = 0$) procesom. Emden također uvodi koeficijent politropije ν

$$\nu = (c_p - c) / (c_V - c). \quad (3.6.17)$$

Za adijabatski proces ($c = 0$) ta jednačba se svodi na

$$\nu = c_p / c_V = \kappa. \quad (3.6.18)$$

Za izohorni (tj. izosterni, odnosno izopiknični) proces ($c = c_V$) dobivamo

$$\nu = (c_p - c_V) / 0 \rightarrow \infty. \quad (3.6.19)$$

U slučaju izobarnog procesa ($c = c_p$)

$$\nu = 0. \quad (3.6.20)$$

Konačno, za izotermni proces ($c \rightarrow \pm\infty$) slijedi

$$\lim_{c \rightarrow \pm\infty} \frac{c_p - c}{c_V - c} = 0. \quad (3.6.21)$$

Iz prvog stavka termodinamike mogu se izvesti Emdenove jednačbe politropa. Ovdje ih ne izvodimo, već samo navodimo:

$$\begin{aligned} T \alpha^{\nu-1} &= \text{konst.}, \\ T^\nu p^{1-\nu} &= \text{konst.}, \end{aligned} \quad (3.6.22)$$

$$p \alpha^\nu = \text{konst.}$$

Jednadžbe politropa imaju isti oblik kao i jednadžbe adijabatskih procesa, ali umjesto (vidi prethodno poglavlje), ali umjesto κ , koji vrijedi za adijabatske procese, u eksponentima se nalazi koeficijent politropije ν . Koeficijent politropije može poprimiti bilo koju vrijednost unutar intervala $[0, \infty)$. Time su jednadžbama (3.6.22) obuhvaćeni svi procesi. Emdenove jednadžbe koriste se puno u astrofizici. U meteorologiji njihova primjena nije razvijena, jer još uvijek ne postoji način kojim bi se odredio općeniti specifični toplinski kapacitet c . Stoga se u meteorološkim proračunima koriste diferencijalne jednadžbe, koje rješavamo numerički.

Dodatna literatura

- Emden, 1907
- Gill, 1982
- Godske i suradnici, 1957
- Horedt, 2004
- Lieb i Yngvason, 2000
- Makjanić, 1967
- Penzar i Penzar, 1985
- Pogliani i Berberan-Santos, 2000
- Schneider, 1996
- Stephens i O'Brien, 1993
- Supek, 1974
- Wallace i Hobbs, 1977

Zadaci

3.1. Politropni proces definiran je jednadžbom $\bar{d}q = c dT$. Nađi promjenu stanja za takav proces (tj. jednadžbu koja za takav proces povezuje dvije varijable stanja). Pretpostavi idealni plin.

(Rješenje: a) veza T i α - primjenom definicije politropnog procesa i prvog savka termodinamike dobivamo $\bar{d}q = c dT = c_V dT + p d\alpha$. Odatle je $(c - c_V) dT = p d\alpha$. Podijelimo tu jednakost s temperaturom T , uvrstimo jednadžbu stanja idealnog plina $p = RT / \alpha$, te integriramo od početnog stanja 1 do krajnjeg stanja 2. Nakon antilogaritmiranja dobivamo traženu vezu: $T_2 = T_1 (\alpha_2 / \alpha_1)^{R / (c - c_V)}$. b) veza T i p - slično kao (a), ali krećemo od $\bar{d}q = c dT = c_p dT - \alpha dp$. Tražena veza je $T_2 = T_1 (p_2 / p_1)^{R / (c_p - c)}$. c) veza p i α - podijelimo jednakost dobivenu pod (a) s jednakošću dobivenom pod (b). Nakon preuređivanja dobivamo traženu vezu: $(\alpha_2 / \alpha_1)^{c_p - c} = (p_2 / p_1)^{c - c_V}$.